



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, stylized oval loop.

Martine PLANCHE





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 W / 260899

REMISE DES RÉQUIS DATE 03 OCT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0311759 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <i>3 octobre 2003</i>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Isabelle ANDRIEU Direction de la Propriété Industrielle RHODIA SERVICES 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03131 / IA			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE POUR APPORTER UNE HYDROPHILIE DE SURFACE DURABLE SUR UNE SURFACE HYDROPHOBE OU RENDUE HYDROPHOBE PAR UN DÉPÔT PRÉALABLE D'UNE COMPOSITION FILMOGENE AQUEUSE OU A BASE DE SOLVANT, AINSI QUE LES COMPOSITIONS DE REVETEMENTS A L'EXTREME SURFACE HYDROPHILE AINSI OBTENUES ET LEURS UTILISATIONS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		6 . 4 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6 .	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26, Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 03 OCT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0311759		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			R 03131 / IA		
6 MANDATAIRE					
Nom			ANDRIEU		
Prénom			Isabelle		
Cabinet ou Société			RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle		
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			11065		
Adresse	Rue		40, rue de la Haie-Coq		
	Code postal et ville		93306 AUBERVILLIERS CEDEX		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01 53 56 54 24		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01 53 56 54 10		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
SIGNATURE DU DEMANDEUR			VISA DE LA PRÉFECTURE		

Procédé pour apporter une hydrophilie de surface durable sur une surface hydrophobe ou rendue hydrophobe par un dépôt préalable d'une composition filmogène aqueuse ou à base de solvant , ainsi que les compositions de revêtements à l'extrême surface hydrophile ainsi obtenues et leurs utilisations

5

La présente invention concerne de nouvelles compositions de revêtements, ou de traitements de surface, notamment des compositions de peintures. Ces compositions peuvent être utilisées dans différentes applications telles que peintures à l'eau intérieures ou extérieures, crépis, vernis, revêtement semi-épais, formulations d'apprêts pour textiles architecturaux, surfaces plastique rigides ou souples, ou produits de protection de surface.

15

L'art antérieur n'indique pas de composition de revêtement apte à filmifier correctement, qui confère à l'application finale, par exemple sous forme de peinture, une forte hydrophilie à la surface extérieure du revêtement qui soit durable , c'est à dire qui résiste aux lavages, sans réduire la capacité de protection du revêtement, c'est à dire sans détériorer la formation du film protecteur ou son adhérence sur le support recouvert.

20

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition de revêtement conférant à l'application finale une forte hydrophilie à la surface extérieure du revêtement qui soit durable, c'est à dire qui résiste aux lavages, sans réduire la capacité de protection du revêtement, c'est à dire sans détériorer la formation du film protecteur ou son adhérence sur le support recouvert.

25

Plus concrètement, la nouvelle composition de revêtement, mise au point et faisant l'objet de la présente invention, comprend :

30

- une dispersion aqueuse de polymère filmogène, et
- une quantité suffisante d'une silicone polyether vérifiant la formule (I) suivante :

35

**COMPOSITIONS DE REVETEMENTS COMPRENANT UNE DISPERSION
AQUEUSE DE POLYMERE FILMOGENE ET UNE SILICONE POLYETHER,
LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS**

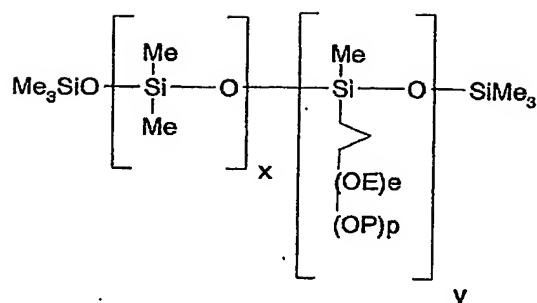
La présente invention concerne de nouvelles compositions de revêtements, ou de traitements de surface, notamment des compositions de peintures. Ces compositions peuvent être utilisées dans différentes applications telles que peintures à l'eau intérieures ou extérieures, crépis, vernis, revêtement semi-épais, formulations d'apprêts pour textiles architecturaux, surfaces plastique rigides ou souples, ou produits de protection de surface.

L'art antérieur n'indique pas de composition de revêtement apte à filmifier correctement, qui confère à l'application finale, par exemple sous forme de peinture, une forte hydrophilie à la surface extérieure du revêtement qui soit durable, c'est à dire qui résiste aux lavages, sans réduire la capacité de protection du revêtement, c'est à dire sans détériorer la formation du film protecteur ou son adhérence sur le support recouvert.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition de revêtement conférant à l'application finale une forte hydrophilie à la surface extérieure du revêtement qui soit durable, c'est à dire qui résiste aux lavages, sans réduire la capacité de protection du revêtement, c'est à dire sans détériorer la formation du film protecteur ou son adhérence sur le support recouvert.

Plus concrètement, la nouvelle composition de revêtement, mise au point et faisant l'objet de la présente invention, comprend :

- une dispersion aqueuse de polymère filmogène, et
- une quantité suffisante d'une silicone polyether vérifiant la formule (I)



(I)

- 5 Les groupes terminaux des oxydes d'éthylène ou de propylène étant des groupes OR
dans laquelle :
OE signifie $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
OP signifie $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
- 10 R représente un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 22 atomes de carbone, et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
x est nombre compris entre 5 et 50,
y est un nombre compris entre 3 et 10,
- 15 e est un nombre compris entre 10 et 30,
p est un nombre compris entre 0 et 10,
étant entendu que :
x/y est inférieur à 10 et de préférence inférieur ou égal à 8,
e+p est inférieur à 30 et de préférence inférieur ou égal à 20,
- 20 e/p est supérieur à 1 et de préférence supérieur ou égal à 4, et
x+y est inférieur à 60 et de préférence inférieur à 40.

Les formes préférées sont particulièrement les produit pour lesquels

x= 9,5, y=3,5, e=11,5 et p=2,5, et R est un atome d'hydrogène ;

25 x= 14, y= 4, e=17 et p= 1, et R est un atome d'hydrogène ;

x=48, y= 6 , e=15 et p= 5, et R est un atome d'hydrogène ;

Ces produits sont tous des produits liquides non aqueux.

Par dispersion aqueuse de polymère filmogène insoluble dans l'eau (latex) on entend les latex naturels ou synthétiques.

- 5 Les polymères filmogènes insolubles dans l'eau préférés sont obtenus par polymérisation de monomères choisis parmi :
- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;
 - les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle,
 - 10 éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;
 - les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène.

Ces monomères peuvent être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

15

- A titre d'exemples non limitatifs de monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, on peut citer l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le
- 20 propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C_9-C_{11}), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6 atomes de carbone avec les alcools possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels
- 25 que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide (meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et

acrylique ; les esters vinyliques d'acides dicarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le

adipate, le sebacate, le phtalate, le téréphtalate, le

On peut citer à titre d'exemple un terpolymère de type acétate/versatate/Dibutylmaléate.

5 La polymérisation du latex est réalisée de manière connue en soi en émulsion aqueuse des monomères polymérisables en présence d'au moins un initiateur radicalaire et de préférence d'un agent de transfert, par exemple du type mercaptan avec une concentration en monomères dans le milieu réactionnel comprise généralement entre 20 et 60 % en poids.

10 La polymérisation peut être réalisée en continu, en discontinu ou semi-continu avec introduction d'une partie des monomères en continu et être du type "ensemencé" ou "incrémentale" selon toute variante connue pour l'obtention des particules de structure homogène et hétérogène.

Pour la préparation du latex, à titre d'exemple non limitatif, on se référera aux modes opératoires décrits dans le brevet EP 599 676 au nom de la présente demanderesse.

15 D'une manière préférée on utilise des compositions de revêtement acryliques c'est à dire qu'ils comprennent des polymères à base de monomères de type acryliques (tels que les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et
20 méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle). Ils peuvent comprendre également d'autres monomères, il peut s'agir par exemple de vernis styrène-acrylique.

Cependant dans les applications visées les compositions de revêtement "purs" acryliques, c'est à dire à base de monomères de type acryliques seulement sont
25 encore plus préférées.

Les latex utilisés sont choisis de telle façon que leur température de transition vitreuse (TG) soit comprise entre 10° et 60°C, et de préférence comprise entre 20° et 40 °C.

30 Les tailles des particules de polymère en dispersion aqueuse constituant les latex selon l'invention peuvent être situées entre 300 nanomètres et 20 nanomètres. Ces tailles de particules sont mesurées par granulo laser ou par microscopie à balayage après cryofracture de l'échantillon.

35 Eventuellement, les dispersions aqueuses de polymères filmogènes peuvent comprendre des plastifiants, ceci afin de diminuer la température de formation de film (TMMF) lorsque le procédé de l'invention est mis en œuvre dans des



conditions de température très froides, c'est à dire à des températures inférieures à 0°C.

5 D'une manière générale, la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,1% et 10% en poids de silicone polyether de formule (I) sec par rapport au poids de latex sec.

10 De manière préférée, la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 1 et 5 % en poids de silicone polyether de formule (I) sec par rapport au poids de latex sec.

15 L'ajout de silicone polyether de formule (I) doit bien sur être convenablement dosé pour des questions économiques et aussi techniques.

L'ajout du silicone polyether de formule (I) est effectué par simple addition du silicone polyether liquide à la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex), c'est à dire par une technique de mélange liquide/liquide.

20 Le mélange du silicone polyether de formule (I) et de la dispersion aqueuse de polymère filmogène peut être effectué par mélange liquide/liquide dans tous mélangeurs liquides/liquides permettant de mélanger sans provoquer d'introduction d'air.

25 L'utilisation du silicone polyether de formule (I) de l'invention dans des compositions de revêtements présente plusieurs avantages.

Tout d'abord il est miscible, compatible et stable lorsqu'il est mélangé à la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex).

30 De plus, ce composé présente l'avantage de ne pas empêcher ni modifier la filmification lors de l'application de la composition de revêtement sur un support.

De plus, ce composé confère durablement cet effet d'hydrophilie au revêtement, et n'est pas lessivé par les pluies ou les lavages.

Les mélanges de latex et de silicones polyether de formule (I) selon l'invention
 5 sont stables et restent homogènes même après stockage prolongé et y compris lorsqu'ils sont exposés à une température de 40°C pendant 2 mois.

L'hydrophilie conférée à l'extrême surface par l'ajout de silicones polyether de formule (I) est évaluée par la méthode classique dite de l'angle de mouillage.
 10 Une goutte d'eau distillée de taille calibrée est déposée dans des conditions standardisées et répétitives sur la surface à étudier. Elle s'étale ou se rétracte plus ou moins selon l'hydrophilie de la surface, et avec un appareillage adapté, comme par exemple un gonionimètre de mesure de l'angle de mouillage, par exemple de marque Tantec, il est possible de mesurer l'angle formé par la
 15 goutte déposée et la surface.

Les angles de contact élevés supérieurs à 70° correspondent à des surfaces hydrophobes. Les angles inférieurs, en particulier ceux inférieurs à 40° (ce qui signifie qu'on obtient un étalement de la goutte d'eau) correspondent à des surfaces hydrophiles.

20 La durabilité de l'hydrophilie de surface conférée par le système selon l'invention est évaluée par la même technique, mais pratiquée sur des films ou des objets revêtus de ces films qui ont été totalement immergés dans de l'eau pure pendant plusieurs périodes de 12 heures, puis séchés à 50°C pendant 1 heure.

25 Dans les exemples selon l'invention, l'hydrophilie de surface est toujours constatée même après 15 cycles d'immersion totale et séchage.

Outre les deux constituants principaux de la composition de revêtement de l'invention, celle-ci peut contenir également d'autres additifs tels que par
 30 exemple des agent(s) anti-mousse(s), biocide(s), tensio-actif(s), agent(s) rhéologique(s), agent(s) de coalescence, agent(s) dispersant(s), et agent(s) épaississant(s).

Mais de manière préférentielle, la composition utilisée est simplement
 35 l'association entre un latex et un silicone polyether selon l'invention, de formule (I) et elle est mise en œuvre comme une couche de finition, par dessus la couche de revêtement classique.



Pour la préparation de la composition de revêtement, on mélange les différents constituants de façon connue en soi.

5 La composition de revêtement selon l'invention peut être appliquée selon les techniques habituelles. A titre d'exemple, elle peut être appliquée sur les surfaces par tout moyen convenable tel que pinceau, brosse, pulvérisateur, etc...

10 Les surfaces sur lesquelles la composition de revêtement selon l'invention est applicable sont de natures diverses.

Cependant afin d'obtenir une bonne hydrophilie à la surface extérieure du revêtement, il est important d'appliquer la composition de revêtement sur un support hydrophobe.

15

Les supports hydrophobes sont choisis parmi le verre, les métaux, le polypropylène rigide ou sous forme de voile non tissé, le bois traité par une première couche de latex selon l'invention mais sans silicone polyether, ou un matériau à base de ciment également traité par une première couche de latex seul également. Ils sont donc hydrophobes dans le sens où le test de l'angle de contact avec une goutte d'eau donne des angles de mouillage de l'ordre de 70° ou supérieurs.

20

Il est donc important de noter que tout support y compris des supports non hydrophobes peut-être rendu hydrophobe au sens de la présente invention par enduction préalable par un primaire d'adhérence, c'est à dire une composition de polymère filmogène en dispersion aqueuse (latex) ou à base de solvants.

25

Par exemple des matériaux poreux à caractère hydrophile tel le bois brut, le ciment, les objets préfabriqués en ciment ou fibro-ciment, ou encore la brique ou les tuiles non vernissées, ou les baches textiles en coton tendu doivent être enduits par une composition de polymère filmogène en dispersion aqueuse ou à

30

L'invention a également pour objet un procédé pour rendre plus hydrophile (angle de mouillage avec l'eau de l'ordre de 30°) et de façon durable un support hydrophobe caractérisé en ce qu'on applique sur la surface du support hydrophobe une quantité suffisante d'une composition de revêtement selon l'invention.

La présente invention a également pour objet un support hydrophobe dont la surface est recouverte au moins en partie par un film provenant du séchage d'une composition comprenant une émulsion aqueuse de polymère filmogène et au moins un silicone polyether de formule (I).

Les compositions de l'invention sont utiles pour différentes applications.

On peut citer à titre d'exemple l'utilisation d'une composition de revêtement de l'invention pour réaliser un revêtement antisalissure.

Ainsi, une super-hydrophilie à l'extrême surface du revêtement, celui-ci étant lui-même fermé (non poreux) et hydrophobe dans sa masse permet d'éviter la fixation des salissures ou des micro-organismes. La super-hydrophilie à l'extrême surface du revêtement permet une meilleure lavabilité de la surface par l'eau de pluies ou un simple arrosage.

La composition de revêtement selon l'invention peut donc être utilisée dans un vernis ou une peinture extérieure mais également intérieure.

En effet, le problème d'ensalissement existe pour tous les éléments exposés à l'extérieur, comme par exemple les façades, les textiles dits architecturaux (bâches, toiles tendues, chapiteaux fixes), les surfaces métalliques peintes, le bois, mais également pour les éléments à l'intérieur, peintures intérieures lessivables pour cuisine ou salle de bain, les vernis de finition de papier peints, les surfaces carrelées vernissées, le bois, les éléments préfabriqués en ciment ou-fibrociments par exemple.

~~Les salissures peuvent être des salissures grasses et carbonées, issues essentiellement de la pollution automobile ou des chauffages urbains. Il s'agit dans ce cas d'huiles, des suies, des mélanges d'huile et de particules de noir de carbone, des aérosols de fumées et de suies.~~



Mais les salissures peuvent être des salissures d'origines biologiques constitués de lichens, symbioses d'algues et de champignons.

- 5 On peut citer également à titre d'exemple l'utilisation d'une composition de revêtement de l'invention pour réaliser un revêtement plus hydrophile des polymères utilisés dans les couches culottes pour Bébé.

- 10 Les exemples et tests suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettent notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir tous ses avantages et entrevoir quelques variantes de réalisation.

Exemple 1

15

1 - On prépare des compositions par addition des silicones polyether candidats au latex , à l'ambiante, au taux de 3%, exprimé en sec/sec par rapport au latex . Le tableau I ci dessous donne les compositions des produits testés selon la formule (I) donnée précédemment.

- 20 Deux produits Rhodorsil figurent dans ce tableau et sont des produits commerciaux vendus par la société Rhodia.

Les autres produits sont des produits obtenus à l'échelle du laboratoire.

Le latex objet des essais est le Rhodopas D2040, latex acrylique commercialisé par la société Rhodia.

- 25 2 - On observe les effets sur l'émulsion et sur la stabilité dans le temps

3 - Pour les mélanges stables, on prépare un "film" de 2 mm d'épaisseur dans une empreinte silicone. Ceci permet d'extraire le film facilement et de pratiquer sur ce film divers tests ou mesures

- 30 4 - On mesure l'hydrophilie des deux faces (celle ayant été exposée à l'air et celle non exposée), par mesure de l'angle de mouillage d'une goutte d'eau permise déposée en surface, comme précisé précédemment.

Tableau I

	Référence des produits	Origine	x	y	e	p	R
Exemple comparatif	Silicone polyether 1	Rhodorsil SP3300	75	7	22	22	H
Exemple comparatif	Silicone polyether 2	Produit de laboratoire	31	6	29	48	H
Exemple comparatif	Silicone polyether 3	Produit de laboratoire	29	4,5	5,7	32,6	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 4	Produit de laboratoire	14	4	17	1	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 5	Produit de laboratoire	20	4	22	7	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 6	Produit de laboratoire	19	5	25	4	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 7	Produit de laboratoire	21	4	20	5	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 8	Produit de laboratoire	9	3,5	12,3	0,6	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 9	Produit de laboratoire	48	6	15	5	H
Exemple de l'invention	Silicone polyether 10	Rhodorsil SP3301	9,5	3,5	11,5	2,5	H

5

Le tableau II ci-dessous donne les résultats des mesures d'hydrophilie sur les films obtenus à partir des mélanges latex + silicones polyethers par la technique de mesure de l'angle de contact.

Tableau II

	Référence des systèmes Latex + silicone polyether	Angle de mouillage surface supérieure	Angle de mouillage surface inférieure	Résultat du Test
témoin	Rhodopas D2040 seul	89°	90°	
Exemple comparatif	Rhodopas D2040 +3%SP1	55°	85°	Négatif
Exemple comparatif	Rhodopas D2040 +3%SP2	90°	90°	Négatif
Exemple comparatif	Rhodopas D2040 +3%SP3	Pas de film obtenu		Négatif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP4	27°	89°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP5	27°	90°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP6	26°	88°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP7	25°	87°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP8	26°	88°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP9	26°	90°	Positif
Exemple de l'invention	Rhodopas D2040 +3%SP10	25°	87°	Positif

5 Ces résultats permettent de sélectionner nettement les silicones polyethers permettant d'obtenir l'hydrophilie de la face supérieure du film.

Exemple 1. Préparation de l'émulsion

Tableau III

Référence des systèmes Latex + silicone polyether	Angle de mouillage surface supérieure	Angle de mouillage surface inférieure	Angle de mouillage surface supérieure après test immersion	Angle de mouillage surface inférieure après test immersion
Rhodopas D2040 +3%SP4	27°	89°	28°	88°
Rhodopas D2040 +3%SP5	27°	90°	27°	90°
Rhodopas D2040 +3%SP6	26°	88°	26°	88°
Rhodopas D2040 +3%SP7	25°	87°	27°	87°
Rhodopas D2040 +3%SP8	26°	88°	26°	88°
Rhodopas D2040 +3%SP9	26°	90°	27°	87°
Rhodopas D2040 +3%SP10	25°	87°	27°	87°

On constate que l'hydrophilie de la surface supérieure est parfaitement conservée après les cycles de trempage et de re-séchage. Elle est donc durable et résistante aux lessivages répétés.

5

Exemple 3 - Etude de l'influence du dosage latex /silicone polyether selon l'invention

10 L'exemple 1 a été réalisé avec des taux de silicone polyether de 3%

Les essais complémentaires ont portés sur des taux d'ajouts de 1%, 3% et 5% et 6% du silicone polyether Rhodorsil SP3301 selon l'invention dans le latex Rhodopas D 2040, qui sont deux produits commercialisés par Rhodia.

15 La mesure des angles de contact avec l'eau distillée sur la partie supérieure du film montrent qu'une certaine hydrophilie est atteinte dès un ajout de 1%, et quelle augmente (diminution de l'angle de contact eau -surface) avec le taux de silicone polyether ajouté:



13

	Pas d' ajout :	80°
	1%	50°
	3%	30°
	5%	30°
5	6%	23°
	8%	20°

Au delà d'un ajout de 8% ; l'hydrophilie n'augmente plus,

10

Exemple 4

Hydrophilisation de certaines surfaces : cas d'une surface de polypropylène rigide

15

La plupart des matériaux peuvent être hydrophilisés en surface par ce système, à condition que le film adhère suffisamment sur la surface en question.

En particulier nous avons pu rendre hydrophile une surface de polypropylène rigide par application directe (par pinceau et par pulvérisation) d'un mélange de Latex Rhodopas D 2040 et de 5% de silicone polyether Rhodorsil SP3301.

20

Tableau IV

Essais	Angle de contact
référence polypropylène seul	87°
polypropylène traité latex + silicone Rhodorsil SP3301 au pinceau	30°
référence polypropylène	90°
polypropylène traité latex + silicone Rhodorsil SP3301 par pulvérisation	35°

Exemple 5

25

Hydrophilisation de certaines surfaces : cas d'une surface de

polypropylène rigide traité latex + silicone Rhodorsil SP3301 par pulvérisation

Le matériau traité est du bois massif raboté, sur lequel on dépose une première couche de latex Rhodopas D2040, puis une couche de Rhodopas D2040 additivé de dose croissante de silicone polyether Rhodorsil SP 3301 selon le plan suivant présenté dans le tableau V :

5

Tableau V

REFERENCE ECHANTILLONS	NATURE AGENT TRAITANT
A	Bois brut
B	Latex Rhodopas D2040 RTM Rhodia @
C	Latex D2040 puis mélange LATEX D2040 + 1% SP3301
D	Latex D2040 puis mélange LATEX D2040 + 3% SP3301
E	Latex D2040 puis mélange LATEX D2040 + 5% SP3301

10

Ces éprouvettes des bois ainsi traitées ont ensuite été soumises à un ensalissement par divers types de salissures, par exemple de l'huile de vidange moteur (liquide).

Après ensalissement et séchage 12 heures, les éprouvettes sont simplement passées sous un courant d'eau pour vérifier l'élimination de la salissure.

15

On note un effet positif et spectaculaire du traitement avec le latex additivé silicone polyether, comme le montre les photographies de la **figure I**.

Avant même l'opération de lavage, on note que l'huile de vidange n'adhère pas sur la surface traitée par les mélanges contenant 3% et 5% de silicone polyether (démouillage visible sur la figure I).

20

Après passage sous l'eau, la salissure est beaucoup mieux éliminée sur les éprouvettes traitées, et totalement éliminée dans le cas de l'éprouvette traitée par un mélange contenant 5% de silicone polyether.

25

1. Composition de revêtement comprenant :

- 10



15 dans laquelle :

OE signifie $-O-CH_2-CH_2-$

CP signifie $-O-CH_2-CH_2-CH_2-$

R représente un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 22 atomes de carbone, et de préférence ayant de 1 à 4 atomes de

20 carbone,

x est nombre compris entre 5 et 50,

y est un nombre compris entre 3 et 10,

— — — — —

... ..

1. $\frac{1}{2}$ 2. $\frac{1}{2}$ 3. $\frac{1}{2}$ 4. $\frac{1}{2}$ 5. $\frac{1}{2}$ 6. $\frac{1}{2}$ 7. $\frac{1}{2}$ 8. $\frac{1}{2}$ 9. $\frac{1}{2}$ 10. $\frac{1}{2}$

2. composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le silicone polyether est choisi parmi les silicones polyether de formule (I) vérifiant les conditions suivantes :

5 x= 9,5, y=3,5, e=11,5 et p=2,5, et R représente un atome d'hydrogène ;

x= 14, y= 4, e =17 et p= 1, et R représente H un atome d'hydrogène ;

x= 48, y = 6 , e =15 et p = 5, et R représente un atome d'hydrogène.

10 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) comprend au moins un polymère insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi :

- les esters vinyliques et plus particulièrement l'acétate de vinyle ;

15 - les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle ;

- les monomères vinylaromatiques en particulier le styrène ;

ces monomères pouvant être copolymérisés entre eux ou avec d'autres monomères à insaturation éthylénique copolymérisables avec l'acétate de vinyle
20 et/ou les esters acryliques et/ou le styrène, pour former des homopolymères, des copolymères ou des terpolymères.

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que les monomères copolymérisables avec l'acétate de vinyle et/ou les esters acryliques et/ou le
25 styrène, peuvent être choisis parmi l'éthylène et les oléfines comme l'isobutène; les esters vinyliques d'acides monocarboxyliques saturés, ramifiés ou non, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, comme le propionate, le "Versatate" (marque déposée pour les esters d'acides ramifiés en C₉-C₁₁), le pivalate, le laurate de vinyle ; les esters d'acides insaturés mono- ou di-carboxyliques possédant 3 à 6
30 atomes de carbone avec les alcanols possédant 1 à 10 atomes de carbone, comme les maléates, fumarates de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ; les monomères vinylaromatiques tels que les méthylstyrènes, les vinyltoluènes ; les halogénures de vinyle tels que le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, les diolefines particulièrement le butadiène ; les esters (méth)allyliques de l'acide

(meth)acrylique, les esters (méth)allyliques des mono et diesters des acides maléique, fumarique et itaconique, ainsi que les dérivés alkéniques des amides des acides acryliques et méthacryliques, tels que le N-méthallylmaléimide.

5 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce que la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) comprend au moins un polymère insoluble dans l'eau obtenu par polymérisation de monomères choisis parmi les acrylates et méthacrylates d'alkyle dont le groupe alkyle contient de 1 à 10 atomes de carbone par exemple les acrylates et méthacrylates de méthyle, éthyle, n-butyle, 2-éthylhexyle.

15 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,1 et 10% en poids de silicone polyether de formule (I) sec par rapport au poids de latex sec.

20 7. Composition selon la revendication 6, caractérisé en ce que la quantité suffisante de silicone polyether de formule (I) ajoutée dans la dispersion aqueuse de polymère filmogène (latex) est comprise entre 0,1 et 5 % en poids de silicone polyether de formule (I) sec par rapport au poids de latex sec.

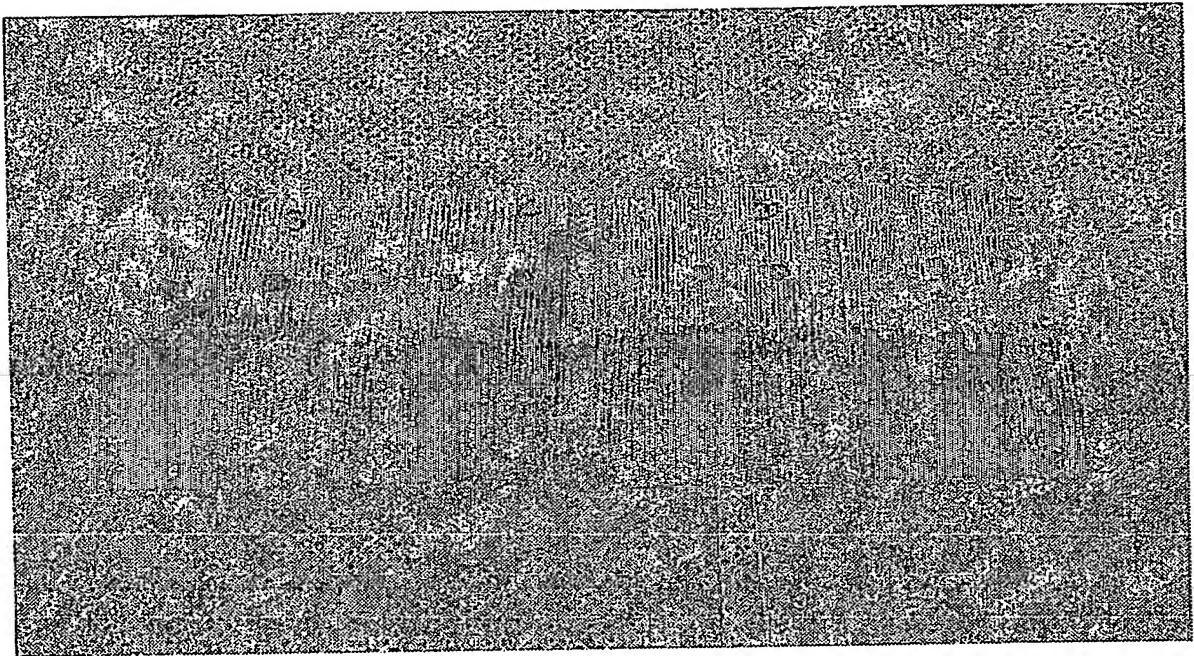
25 8. Procédé pour rendre hydrophile de façon durable un support hydrophobe caractérisé en ce qu'on applique sur la surface du support hydrophobe une quantité suffisante d'une composition de revêtement selon l'une quelconques des revendications 1 à 7.

30 9 Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le support hydrophobe a un angle de contact mesuré par la méthode de l'angle de mouillage supérieur à 70°.

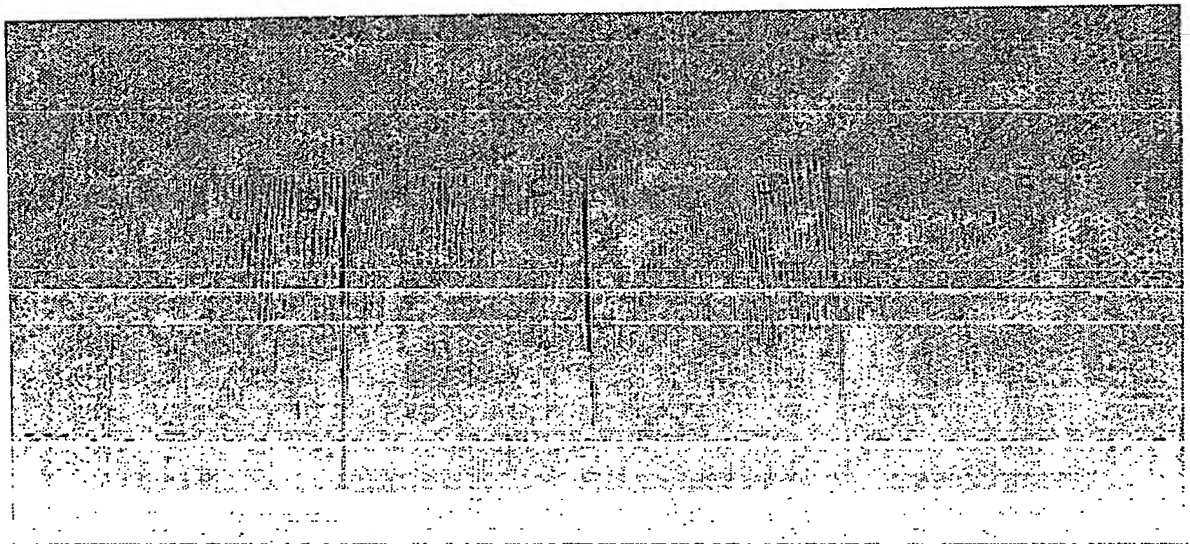
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le primaire d'adhérence hydrophobe est une composition de polymère filmogène en dispersion aqueuse ou à base de solvant.
- 5 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 11, caractérisé en ce que le primaire d'adhérence est la dispersion aqueuse de polymère filmogène utilisée dans la composition de revêtement.
- 10 13. Support hydrophobe dont la surface est recouverte au moins en partie par un film provenant du séchage d'une composition comprenant une émulsion aqueuse de polymère filmogène et au moins un silicone polyether de formule (I) selon l'une des revendications 1 à 7.
- 15 14. Utilisation d'une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme revêtement antisalissure.
- 20 15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la salissure est choisie parmi les huiles, les suies, les mélanges d'huile et de particules de noir de carbone, les aérosols de fumées et de suies.
16. Utilisation d'une composition de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comme revêtement hydrophilisant de polymères utilisés dans les couches culottes pour bébé.

1/1

Figure I



DEPOT DE LA SALISSURE HUILE DE VIDANGE SUR EPROUVETTES
TRAITEES



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)

R 03131 / IA

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

0 3 1 1 7 5 9

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé pour apporter une hydrophilie de surface durable sur une surface hydrophobe ou rendue hydrophobe par un dépôt préalable d'une composition filmogène aqueuse ou à base de solvant, ainsi que les compositions de revêtements à l'extrême surface hydrophile ainsi obtenues et leurs utilisations

LE(S) DEMANDEUR(S) :

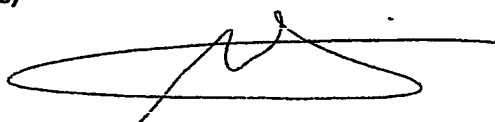
RHODIA CHIMIE
26, Quai Alphonse Le Gallo
92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX
France

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1	Nom	LORENTZ
	Prénoms	Gilles
Adresse	Rue	129, rue Vauban
	Code postal et ville	6 1 9 1 0 1 6 LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	JOUBERT
	Prénoms	Daniel
Adresse	Rue	26, Hameau du Bois du Luddé
	Code postal et ville	6 1 0 1 5 1 0 1 0 VINEUIL SAINT FIRMIN
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

Si y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)



ANDRIEU-SIFFLET Isabelle



Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/002552

International filing date: 08 October 2004 (08.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0311759
Filing date: 08 October 2003 (08.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 January 2005 (07.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse